

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-024555

(43)Date of publication of application : 01.02.1988

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/04

(21)Application number : 61-173326

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 22.07.1986

(72)Inventor : MORI MOTOO
TANAKA HIDEAKI
SUZUKI TOMONARI
TAJIMA YOSHIMITSU
YOSHIMOTO YOSHIKAZU
NAKAJIMA SHIGEO
KASAHARA MICHIO

(30)Priority

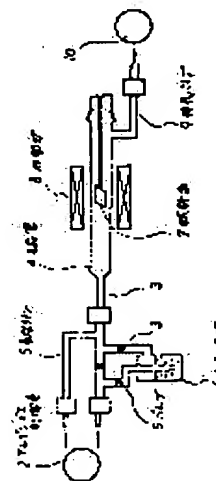
Priority number : 61 70205 Priority date : 27.03.1986 Priority country : JP

(54) ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrode consisting of carbon with a remarkably high electric capacity and with a good charge and discharge property, by selecting a carbon material with a structure consists of a little disarrayed layers than the carbon of the graphite structure, and with a selective orientation property, as the main component.

CONSTITUTION: In a container (bubble container) 1 keeping benzene after the refining process of the vacuum distillation, argon gas is fed from an argon gas control system 2 to bubble the benzene. Then the benzene is fed to a reaction tube 4 through a Pyrex glass pipe 3. The benzene molecules introduced into the reaction tube 4 are heated at about 1000° C, thermally decomposed thereby, and grown to form carbon on a base plate gradually. In this case, the grown carbon is made into a thin plate with a metallic glossiness, and the reaction is proceeded at the temperature lower than that of the formation of the graphite material. Therefore, a carbon material of hexagonal mesh surfaces, with a phisical properties suitable to attain the purpose, a disarrayed layer structure, and a selective orientation property is acquired. Such a carbon material is used as the main component.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-24555

⑤ Int.Cl.

H 01 M 4/58
4/04

識別記号

庁内整理番号

2117-5H
A-8424-5H

④ 公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 電極及びその製造方法

⑰ 特 願 昭61-173326

⑱ 出 願 昭61(1986)7月22日

優先権主張 ⑲ 昭61(1986)3月27日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 昭61-70205

⑳ 発 明 者 毛 利 元 男 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内㉑ 発 明 者 田 中 英 明 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内㉒ 発 明 者 鈴 木 友 成 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内

㉓ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

㉔ 代 理 人 弁理士 杉山 毅 至 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電極及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 黒鉛の層構造に若干の乱層構造があり、かつ選択的配向性を有する六角網面から成る炭素材料を主成分とすることを特徴とする電極。
2. 六角網面の平均面間隔が 3.37 \AA から 3.55 \AA であり、アルゴンレーザラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度の比が0.4以上1.0以下であり、反射高速電子線回折における(002)面の回折図形で各結晶子間のC軸方向の相対的傾きが $\pm 75^\circ$ 以下の選択的配向性を有する炭素材料から成る特許請求の範囲第1項記載の電極。
3. 炭化水素または炭化水素の一部に酸素、窒素、硫黄もしくはハロゲンより選択された少なくとも1つ以上の元素を含む特性基を付加もしくは置換した炭化水素化合物を反応系へ供給し、該

反応系内で熱分解による気相堆積された炭素堆積物を電極活物質とすることを特徴とする電極の製造方法。

4. アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属または遷移金属を製造工程途中でドーブする特許請求の範囲第3項記載の電極の製造方法。
5. ハロゲン、ハロゲン化合物または酸素酸を製造工程途中でドーブする特許請求の範囲第3項記載の電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<技術分野>

本発明は電極及びその製造方法に関し、特にリチウム(Li)やカリウム(K)等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属もしくは遷移金属をドーバンド物質とする電池の電極活物質あるいはハロゲン、ハロゲン化合物、酸素酸をドーバンド物質とする電池の電極活物質に関するものである。

<従来技術>

近年、炭素材料を電池の電極に応用しようとする

る研究が活発である。例えば、活性炭もしくは活性炭素を電極材料に用いたものがあるが、これらは炭素原子が作る六角網面の積層に全く規則性がないため、各イオンのドーブができず、電解液との界面に電気二重層を形成するにすぎない。従ってこれを負極材料に用いた場合、陽イオンのドーブは起こりにくく、電気二重層に蓄えられるイオンに相当する量の電気容量しか得られない。又、炭素原子がつくる六仲網面が規則的に配列したものは黒鉛構造と称される。これは六角網面の炭素層が平行に積層された層状構造を有する。この層間にドーバント物質は出入りすることができるが層間隔は 3.354 \AA と狭く、又六角網面が非常に規則正しく積層されているため常温付近においてドーバント物質のドーブされる量は少ない。また上述した活性炭の如き無定型炭素と称される層状構造が全く不規則なものと、黒鉛の如き規則的に炭素原子が配列されたものとの中間的な構造をもつものも炭素材料として存在する。これらは一般に乱層構造と称されるが、この範疇に入る炭素材

かなり幅広い回折ピークを示す。回折ピークの半値幅から結晶子の大きさを求める方法を用いて結晶子の大きさを求めると (002) 面の回折ピークから c 軸方向の結晶子の大きさは $20 \text{ \AA} \sim 100 \text{ \AA}$ であり (110) 面の回折ピークはほとんどあらわれないものや、あらわれても非常にブロードであることから a, b 軸方向の結晶子の大きさは非常に小さいものであると認められる。また、この炭素材料の反射電子線回折パターンもブロードなリング状であり、結晶子がこの様に非常に細いことを反映している。これらリングは黒鉛構造の (002) 、 (004) 、 (006) 反射に相当する。一方、これら回折リングをより詳細に検討した結果、各リングは均一ではなく弧状又はブロードなスポットになっており、これより、各結晶子の方位がランダムでなく、各結晶子の (002) 面が特定の方向に揃っていることがわかった。これを更に定量化すると、各結晶子間の c 軸方向の相対的な傾きが ± 75 度の範囲内にあり、本炭素材料は、上記配向性を有する結晶子を主成分とする方位配列

料は幅広く出現する。

<発明の目的>

本発明は、従来の炭素材料に比べて著しく大きな電気容量を有し、かつ充放電繰返し特性の良い炭素からなる電極及びその製造方法を提供することを目的とする。

<発明の概要>

種々の炭素材料についてリチウム、ナトリウム等のアルカリ金属をドーバント物質とする電極材料として評価した結果、次のことが判明した。すなわち、高度に配向された黒鉛構造からなる炭素よりもわずかに乱層構造を有しかつ選択的配向を有する構造をもつもので電極材料として最も良好な特性を示す。この良好な特性を示す炭素材料の詳細なデータを各手段により解析した結果について以下に説明する。

X線回折法より炭素平面の層間隔を求めた。その結果、電極材料として良好なものの層間隔は $3.37 \text{ \AA} \sim 3.55 \text{ \AA}$ の値をとるものであった。また、黒鉛のように鋭いピークを示すものではなく

を有する炭素材料として特徴づけられる。また、レーザーラマンスペクトルによって黒鉛化への進行度合をみた場合黒鉛構造に由来する 1580 cm^{-1} のラマンスペクトル以外に黒鉛構造の不完全さに由来する 1360 cm^{-1} のラマンスペクトルが観察され、本炭素材料は黒鉛に比べ、不完全な結晶構造であることがわかる。黒鉛化の進行に伴って 1360 cm^{-1} のピークは減少し、黒鉛特有の格子振動に起因する 1580 cm^{-1} のピークが増大する。本発明の目的を達成するものはラマンスペクトルの 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比をみた場合 0.4 以上 1.0 以下である。このように黒鉛に比べ面間隔が広く、又結晶子の大きさが小さく、かつこれらが互いにある程度の配向性を有する炭素体が電極材料として良好な特性を示す。上記条件を満足する炭素体は粉末体や繊維体を焼成することによって得難いものである。すなわち炭素体の面間隔、結晶子の大きさは本発明と同様な物性値は得られるが、各結晶子間の配向性が不規則となるため、放電容量が少

なく充放電の長期繰返しには耐え難いものとなる。

本発明の目的を達成し得る炭素体は以下の製造方法によって達成される。即ち本発明の炭素からなる材料は炭化水素又は炭化水素化合物を出発原料としてこれを反応系へ供給し、基板上へ熱分解による気相堆積法により形成されるものである。炭化水素化合物としては炭化水素の一部に酸素、窒素、硫黄またはハロゲンより選択された少なくとも1つ以上の元素を含む特性基を付加または置換したものが用いられる。このような炭素材料をアルカリ金属等がドーパント物質として含有された電池の電極に用いた場合には、以下のような効果がある。

- (1) 従来の製法により製造された黒鉛材料例えば有機繊維の炭化により製造されたもの、高配向性熱分解黒鉛、天然黒鉛に比べてドーパント物質のドーブ、脱ドーブが起こり易く、電気容量も大きい。
- (2) 基板上への薄膜等の直接形成が可能のため、内部抵抗が小さく活物質の利用率が高い。

制御される。供給量を多くとるとスス状炭素堆積物が生成され、本発明の目的は達成されない。炭素材料が堆積、生成される基板は1000℃程度の反応温度で変質しないものである必要がある。

以下、製造工程に従って説明する。

真空蒸留による精製操作を行なったベンゼンが収納されたバブル容器1内にアルゴンガス制御系2よりアルゴンガスを供給してベンゼンをバブルさせ、パイレックスガラス管3を介して石英反応管4へベンゼン分子を給送する。この際バブル容器1内の液体ベンゼンの温度を一定に保持してアルゴンガス流量をバルブ5で調節し、ベンゼン分子の反応管4内への供給量を毎時数ミリモルに制御する。一方希釈ライン6よりアルゴンガスを流し、反応管4へ給送される直前のガラス管3内におけるアルゴンガス中のベンゼン分子数密度及び流速を最適化する。反応管4には基板の載置された試料台7が配設されており、反応管4の外周囲には加熱炉8が設けられている。この加熱炉8によって反応管4内の堆積生成用基板は約1000℃

(3) 電極の薄形化、任意の形状に作製が可能である。

<実施例1>

第1図は本発明の一実施例に用いられる炭素材料生成装置のブロック構成図である。出発物質として使用される炭化水素及び一部に種々の特性基を含んだ炭化水素化合物として例えば脂肪族炭化水素好ましくは不飽和炭化水素、芳香族化合物、脂環式化合物がある。これらは1000℃で熱分解される。具体的にはアセチレン、ジフェニル、アセチレン、アクリロニトリル、1,2-ジクロロエチレン、コープチン、ベンゼン、トルエン、ピリジン、アニリン、フェノール、ジフェニル、アントラセン、ビレン、ヘキサメチルベンゼン、スチレン、アリルベンゼン、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、ピロール、チオフエン等があげられる。

使用した炭化水素化合物の種類によって、後述する反応管への供給方法はバブラー法、蒸発法または昇華法を用い毎時数ミリモル以下の供給量に

の温度に保持されている。ベンゼン分子が反応管4内に給送されるとベンゼン分子は反応管4内で熱分解し、基板上に炭素堆積物が生成される。反応管4内へのガスは排気パイプ9を介して排気系10へ導入され、反応管4から除去される。反応管4内に導入されたベンゼン分子は約1000℃の温度で加熱されて熱分解し、順次基板上に成長形成される。この場合成長される炭素は金属光沢を有した薄膜となり、従来のような製法により黒鉛材料を形成する方法に比べ、低い温度で反応を進行させるため、本発明の目的達成のために適した物性値をもつ炭素材料が実現できる。また用いる出発物質、出発物質の供給量、供給速度、反応温度を選定することにより、異方性等を任意に制御することができる利点を有する。この炭素体のCuK α を光源とするX線回折図を第2図に示す。

この回折ピークからブラッグの式

$$d = \frac{a}{2 \sin \theta} \quad (a = 1.5418 \text{ \AA})$$

により求めた(002)面の平均面間隔は3.45 Å

であり、ピークの半値幅 β から次式

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \left(\begin{array}{l} \lambda = 1.5418 \text{ \AA} \\ K = 0.9 \end{array} \right)$$

より求めた c 軸方向の結晶子の大きさは 27.2 \AA であった。

第3図はこの炭素体のアルゴンレーザを用いたラマンスペクトルである。この図において 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度をみた場合、0.8であった。また、反射高速電子線回折(RHEED)法で電子線の回折写真を求めると、(002)、(004)、(006)の反射はブロードなスポットを示しており、各結晶子の配向性はかなりよく、 c 軸方向の分布は ± 18 度以内であることが判明した。

このように製作した炭素薄膜を集電用ネットが挟持し、電極を作製した。これを試験極Aとする。試験極Aを第4図に示すような電解槽内に配設しリチウム金属を対極、リチウムをドーパント物質として、リチウム元素のドーブ・脱ドーブによる

することができる。

<実施例2>

実施例1と同様な作製法でニッケル基板上へ炭素体を堆積させた。この炭素体の諸特性を上記実施例1と同様な方法で求めた。その結果(002)面の平均面間隔は第7図に示す如く 3.37 \AA であり、ラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比は第8図に示す如く0.50であった。また、反射高速電子線回折による各結晶子の c 軸方向の分布は ± 60 度以内であった。

このように製作した炭素体からリード線を取り出して電極とし試験極Bとした。これを実施例1と同様な方法でリチウムをドーパント物質とし、ドーブ・脱ドーブによる充放電テストを行なった。第5図の曲線Bは本実施例による炭素材料の電位変化曲線である。また第6図の曲線Bは本実施例による炭素材料の繰返しテストにおける放電容量の変化を示す。この結果より明らかな如く、放電容量、繰返し特性とも非常に良好である。本

充放電試験を行なった。第4図において12は本実施例に係る炭素体よりなる試験極A、13は集電体、14は対極、15は参照極として用いたリチウム、16は1モル過塩酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネートからなる電解液、17は電解槽である。第5図は各種炭素材料にリチウムをドーブ・脱ドーブさせたときの25℃におけるリチウム参照極に対する電位変化図である。第5図の曲線Aは本実施例による炭素材料の電位変化曲線である。曲線Aにおいて、電位が零Vに近づく方向がドーブ(充電)、高電圧になる方向が脱ドーブ(放電)である。第6図は各種炭素材料をリチウム参照電極に対し0Vから2.5Vの間で定電流により充放電させるテストにおける放電容量の変化を示す。第6図の曲線Aは本実施例の特性曲線を示す。この結果より明らかな如く、充放電の繰返しによる容量劣化はほとんどなく繰返し特性は非常に良好である。

以上このような電極材料を用いることによって充放電可能な非水リチウム二次電池の負極を構成

実施例で示した作製法を用いて得られた炭素体は平均層間隔 $3.37 \text{ \AA} \sim 3.55 \text{ \AA}$ のものが得られ、レーザのラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比が0.4以上1.0以下であった。又、反射高速電子線回折から得られる各結晶子間の c 軸方向の相対的な傾きが $\pm 75^\circ$ 以下であり好ましくは $\pm 60^\circ$ 以下である。

これらの物性値を満たすものは本実施例に述べた製法によってのみ達成することができ、より低温で得られるスス状炭素堆積物やより高温で得られる高配向黒鉛化炭素体を用いたものは上述したような電極特性を示さない。但し、熱エネルギー以外の光CVD法、プラズマCVD法によっても最適化することによって本発明の目的は達成される。

また、本実施例においては電解質に1モル過塩素酸リチウム、電解液にプロピレンカーボネートを用いて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その他の電解質としては六フッ化

硫酸リチウム、ホウフッ化リチウム、トリフルオロスホン酸リチウム等があり、また電解液としてはジメチルスルフォキシド、ガンマーブチラクトン、スルフォランテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン等の有機溶媒や水があげられ、これらを単体もしくは混合して用いることができる。

<比較例1>

実施例1と同様な方法で石英基板上に1200℃で炭素体を堆積させた。これを基板より剥ぎ取り2800℃にて熱処理し、高配向性黒鉛化炭素体を得た。第9図にこの炭素体のX線回折データを示す。この炭素体の(002)面の面間隔は3.36Åであった。又、ラマンスペクトルにおいて1580 cm^{-1} のピーク強度に対する1360 cm^{-1} のピーク強度比は0.1、この炭素体を実施例1と同様な方法で電極とし試験極Cとした。試験極Cを第4図に示すような電解槽内に配設し、実施例1と同様に充放電テストを行なった。第5図の曲

炭素材料の電位曲線である。この結果より上記実施例1, 2に比べ放電容量は少ない。しかし初期充放電特性は比較例1に比べ、良好であった。試験極Dを実施例1と同じ方法にて、充放電の繰り返しテストを行なった。第6図の曲線Dは本比較例による結果を示したものである。この結果より電極において各結晶子の配向性が全くないものは充放電の繰り返しにより容量の劣化が生じ、長期使用には耐え難いことが認められる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の説明に供する炭素材料生成装置のブロック構成図である。

第2図及び第7図は本発明に係る炭素材料のX線回折図である。

第3図及び第8図は本発明に係る炭素材料のラマンスペクトルを示す特性図である。

第4図は本発明に係る炭素材料の電極特性測定のための装置の概略図である。

第5図は本発明に係る炭素材料及び既存の炭素材料の充放電特性図である。

線cは本比較例による炭素材料の電位変化曲線である。この結果より上記実施例1, 2の電極に比べ、放電容量もわずかで、電極材としては不適であった。

<実施例2>

原油から揮発成分を除いた未精製の石油コークスを500℃で熱処理した。この炭素粉末体のX線回折図を第11図に示す。この回折ピークより(002)面の平均面間隔は3.45Åであった。また、ラマンスペクトルにおいて1580 cm^{-1} のピーク強度に対する1360 cm^{-1} のピーク強度比は0.8であった。この結果を第12図に示す。また反射高速電子線回折によりこの炭素体をプレスして得た電極における回折パターンによれば回折パターンの各リングが均一となり、配向性を持っていないことが判明した。この炭素体を発泡状ニッケル基板に充填し、プレスしたものを電極とし、試験極Dとした。試験極Dを第4図に示すような電解槽内に配設し、実施例1と同様に充放電テストを行なった。第5図の曲線Dは本比較例による

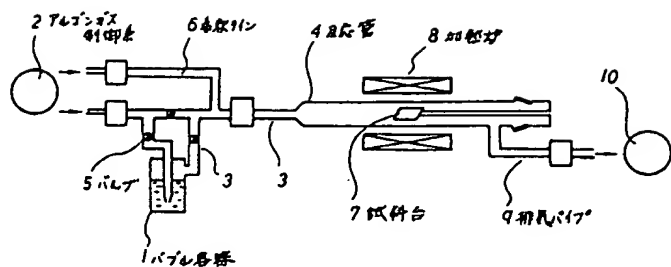
第6図は本発明に係る炭素材料及び既存の炭素材料の放電容量のサイクル特性図である。

第9図及び第11図は既存の炭素材料のX線回折図である。

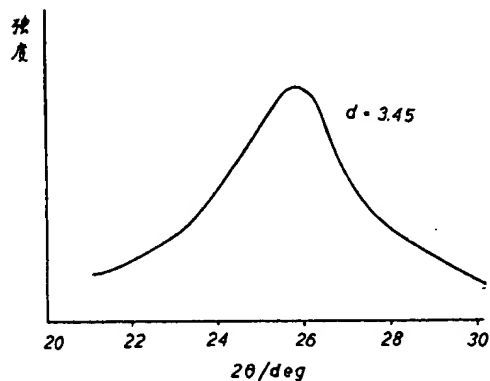
第10図及び第12図は既存の炭素材料のラマンスペクトルを示す特性図である。

- 1…バブル容器、 2…アルゴンガス制御系、
- 3…バイレックスガラス管、 4…反応管、
- 5…バルブ、 6…希釈ライン、 7…試料台、
- 8…加熱炉、 9…排気パイプ。

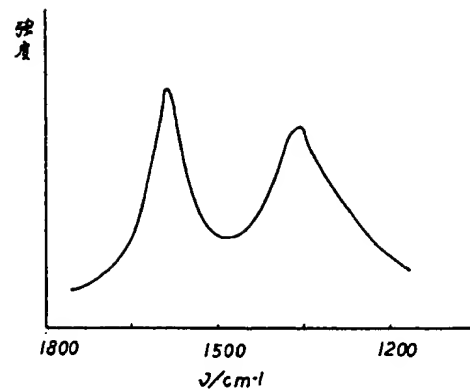
代理人 弁理士 杉 山 毅 至(他1名)



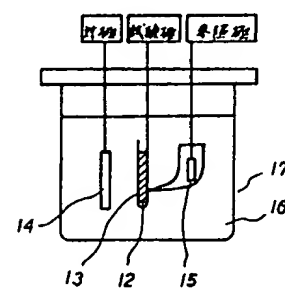
第 1 図



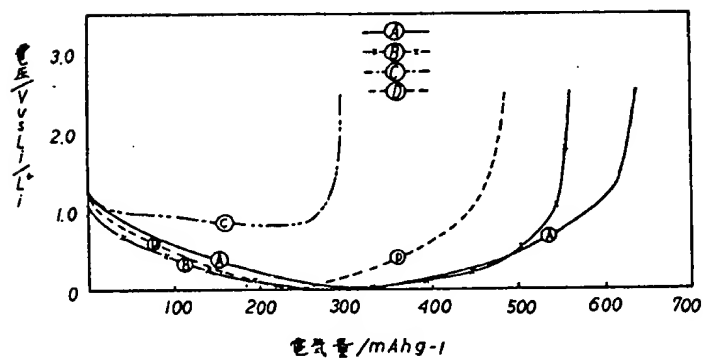
第 2 図



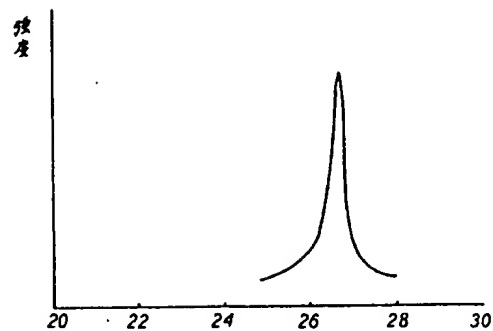
第 3 図



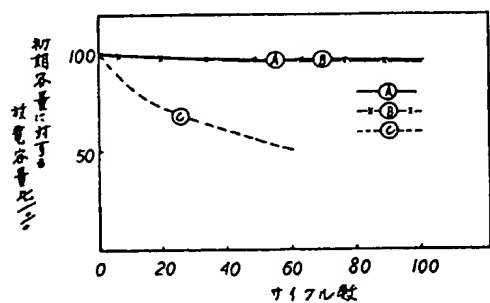
第 4 図



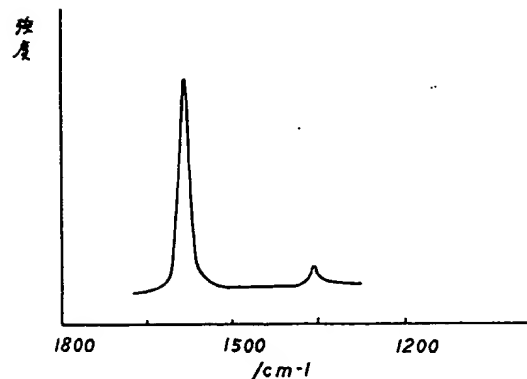
第 5 図



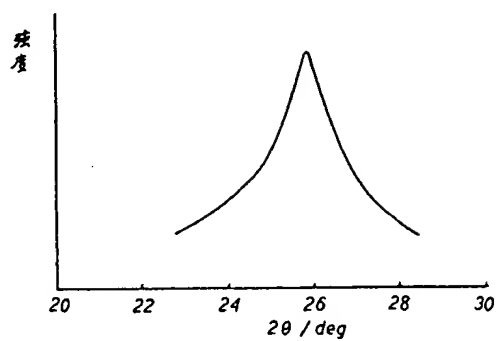
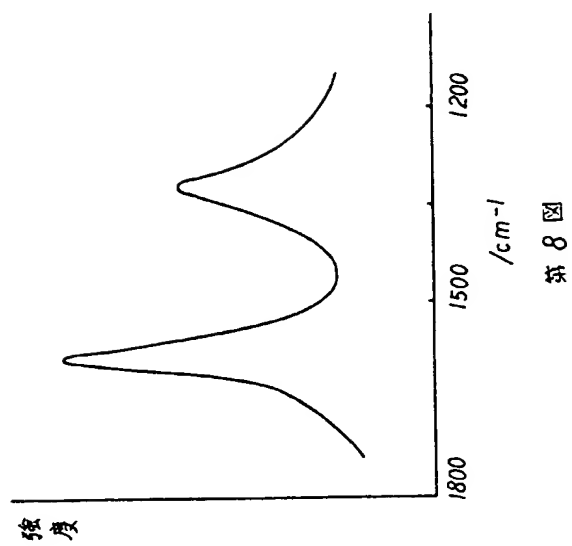
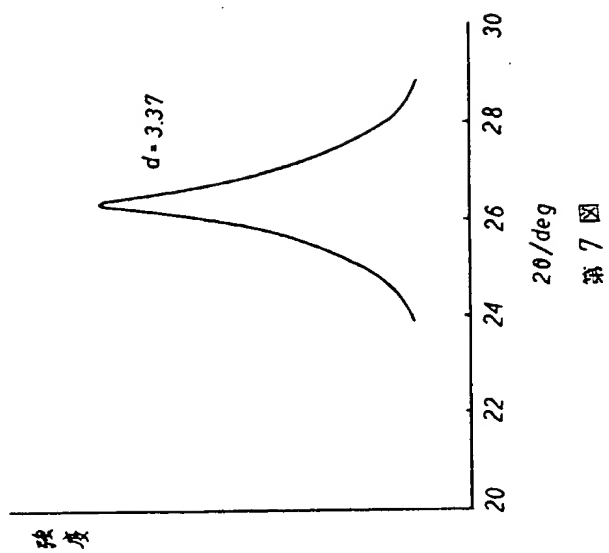
第 9 図



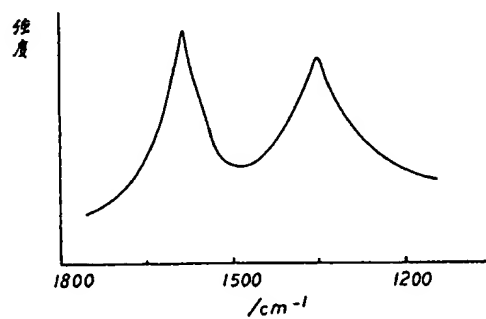
第 6 図



第 10 図



第 11 図



第 12 図

第1頁の続き

⑦発明者	田島	善光	大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社 内
⑦発明者	好本	芳和	大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社 内
⑦発明者	中島	重夫	大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社 内
⑦発明者	笠原	三千世	大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社 内